

P. 7192 PCT



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 41 14 962 A 1**

⑤ Int. Cl. 5:  
**C 23 C 4/12**  
C 23 C 4/04  
B 32 B 15/01

AF

⑳ Aktenzeichen: P 41 14 962.9  
㉑ Anmeldetag: 4. 5. 91  
㉒ Offenlegungstag: 5. 11. 92

DE 41 14 962 A 1

㉑ Anmelder:  
Technische Universität Chemnitz, O-9010 Chemnitz,  
DE

㉒ Erfinder:  
Pursche, Günter, Prof. Dr., O-9072 Chemnitz, DE;  
Schmidt, Gerhild, Dr., O-9061 Chemnitz, DE;  
Frommhold, Joachim, Dr., O-9051 Chemnitz, DE

⑤4 Verfahren zur Herstellung von Multilayerschichten

⑤7 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Multilayerschichten mittels Vakuum-Plasma-Spritzen, die insbesondere zum Verschleißschutz Anwendung finden. Das Ziel der Erfindung sind hochbelastbare Verschleißschichten mit geringem Materialeinsatz. Die Aufgabe besteht darin, derartige Schutzschichten in Form eines Verbundes von Einzelschichten herzustellen. Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß ein Schichtverbund aus mehreren Lagen unterschiedlicher Struktur auf ein metallisches Substrat aufgespritzt wird. Die Spritzwerkstoffe sind aus Metall und Hartstoff. Die Lagen sind teilweise Metall-Keramik-Komposite mit unterschiedlichen Hartstoffanteilen.

DE 41 14 962 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Multilayerschichten mittels Vakuum-Plasma-Spritzen für verschleißbeständige, mechanisch hochbelastbare Beschichtungen metallischer Werkstoffe, ebenso für den Korrosions- und Wärmeschutz.

Zur Erhöhung der Verschleiß- und Korrosionsbeständigkeit werden metallische Werkstoffe mit anderen metallischen oder anorganisch-nichtmetallischen Werkstoffen beschichtet. Dies erfolgt vorrangig mittels chemischer, elektrochemischer oder physikalischer Verfahren.

So werden z. B. dicke, verschleißfeste Eischichten galvanisch abgeschieden (DD-WP 2 44 770, DD-WP 2 69 634). Üblich sind auch Metallschichtkombinationen, z. B. Eisen-Nickel-Schichten und Deckschichten aus Chrom oder Nickel (DE-OS 34 43 329, DD-WP 2 49 722). Bekannt sind ebenfalls Mehrfachplattierungen zum Korrosionsschutz von Befestigungselementen aus Nickel-Cadmium, galvanischen Schichten, Kupfer-, Nickel- und Chromschichten (DE-OS 29 38 940), sowie elektrolytisches Auftragen von gering schwefelhaltigen Reinnickelschichten gemäß DE-OS 36 19 336.

Kennzeichen dieser Lösungen ist, daß bei Mehrfachschichten jede Schicht verschiedene Funktionen erfüllt, wobei jedoch der Ausfall einer Funktion zum Verlust der Gesamtfunktion führen kann (eigenständige Einzelschichten).

Zur Vermeidung dieser Nachteile können auf einem Substrat chemisch oder elektrochemisch mehrere, gleichmäßig dünne Einzelschichten unterschiedlicher Struktur abgeschieden werden. Mittels PVD- oder CVD-Verfahren ist es möglich, gleichmäßige und dünne Schichten und Schichtfolgen herzustellen, z. B. für mikroelektronische Bauelemente, wobei gezielt Einzelstrukturen realisiert werden. Der technologische Aufwand steigt mit der Dicke und der Anzahl der Schichten, wobei es nicht möglich ist, in einer Lage unterschiedliche Schichtdicken zu realisieren.

Mittels Kathodenzerstäubung ist es so möglich, eine Vielzahl von Einzelschichten aus Hartstoffen und Zwischenschichten aus Metall unter weitgehend nichtreaktiven Bedingungen herzustellen (DE-OS 35 03 105). Mischnitridschichten mit unterschiedlichen Schmelzpunkten können für die Beschichtung von Werkzeugen mittels Lichtbogenverdampfung in einer Stickstoffatmosphäre hergestellt werden (DE-OS 37 09 468). Bekannt sind auch mehrschichtige keramische Überzüge aus Silikatestern (EP 02 74 274).

Für metallische Oberflächen werden auch viellagige, hochverschleißfeste Hartstoffschichten aus festhaftenden Einzelschichten (Dicke bis 40 nm) mit einer Gesamtschichtdicke bis 10 µm gemäß DE-OS 35 12 986 gebildet. Ebenso verschleißfeste Hartstoffschichten mit Zwischenschichten aus Nitriden, einer sich anschließenden Karbidschicht und einer Deckschicht aus ic mit eingelagerten Kristalliten des Karbids der Zwischenschichten (DE-OS 36 39 469).

Als bekannt gelten auch Verschleißschutzschichten aus metallischen oder nichtmetallischen Hartstoffen, bestehend aus 9 Einzelschichten mit steigendem E-Modul zur jeweils darunterliegenden Schicht sowie einer diamantenen Deckschicht (DE-OS 37 06 340). Letztere kann zur Erreichung einer bestimmten Flexibilität aus poly- und einkristallinem Kohlenstoff bestehen.

Gemäß europäischer Patentanmeldung 03 66 289 besteht eine mehrlagige, verschleißfeste Beschichtung aus

alternierenden Keramik- und Metallschichten mit Schichtdicken der Lagen von 0,1 µm bis 5 µm. Die Keramik ist aus Karbiden der verwendeten Metalle gebildet. Das Auftragen erfolgt durch Sputtern. Eine Gradierung der Schichten ist nicht gegeben.

Bekannt sind weiterhin Wärmeschutzschichten unter Verwendung dicker Schichten aus Superlegierungen, kombiniert mit oxidischen Hartstoffen, die jedoch keiner hohen mechanischen Belastung unterworfen werden können.

Ziel der Erfindung ist es, mechanisch hochbelastbare Beschichtungen auf metallischen Werkstoffen für Verschleißpaarungen mit geringem Materialeinsatz und hoher Bruchzähigkeit herzustellen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Multilayerschichten mittels Vakuum-Plasma-Spritzen zu entwickeln, das Verschleißschutzschichten mit Härtegradienten zwischen den Lagen bei unterschiedlichen Strukturen mit abgestimmten Schichtfunktionen ermöglicht.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe dadurch gelöst, daß auf ein metallisches Substrat ein Schichtverbund aus einzelnen dünnen Lagen aufgespritzt wird, wobei die einzelnen Lagen lokal unterschiedlich dick sind und sich im Verbund gegenseitig durchdringen. Verfahrensbedingt ergeben sich daraus Schichtdicken der Lagen ab ca. 5 µm.

Die Lagen weisen unterschiedliche, aufeinander abgestimmte Strukturen (gradierte Schichten) auf, die die chemisch-metallurgischen Vorteile des Vakuum-Plasma-Spritzens hinsichtlich gezielter Eigenschaftsbeeinflussung zur Geltung bringen. Somit sind Spannungsgradienten realisierbar, die leichte Druckeigenspannungen im oberflächennahen Schichtbereich ermöglichen. Eine Spannungsrelaxation wird durch das Initiieren von Mikro-Vertikalisen in einer Lage erreicht. Der Werkstoffaufbau und die Anordnung der Lagen ergeben einen Schichtverbund mit gradierten Kombinationseigenschaften.

Die Lagen bestehen aus Metall/Hartlegierungen (selbstfließende Legierungen) und Hartstoffen, wobei auch Metall-Keramik-Komposite mit unterschiedlichen Hartstoffanteilen gegeben sind.

Die Erfindung soll nachfolgend anhand zweier Ausführungsbeispiele näher erläutert werden.

## Beispiel 1

Auf ein Substrat aus Vergütungsstahl wird mit üblicher Vakuum-Plasma-Spritztechnik zunächst eine dünne Haftgrundschicht aus NiCr 80/20 und eine dünne Hartlegierungsschicht gespritzt. Die nachfolgenden Einzelschichten bestehen aus Hartlegierungs- und Hartstoffkomponenten, wobei der Hartstoffanteil nach außen hin ansteigt und eine 100%ige dünne Hartstoffschicht das Multilayersystem abschließt. Zur Erreichung geringer Schichtdicken wird mit feinkörnigem, gasverdüstem Spritzpulver (−45 + 5,6 µm) gespritzt.

Das Schichtsystem besteht aus insgesamt 7 Einzellschichten gemäß nachfolgender Übersicht:

Lage	Zusammensetzung	
7	Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	
6	NiCrBSi—Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> 20/80	
5	NiCrBSi—Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> 40/60	5
4	NiCrBSi—Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> 60/40	
3	NiCrBSi—Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> 80/20	
2	NiCrBSi	
1	NiCr 80/20	10
0	C 45 N (Grundwerkstoff Substrat)	

## Beispiel 2

Die Multilayerschicht besteht aus den Komponenten Hartlegierung und metallischem oder nichtmetalli- 15  
schem Hartstoff, wobei die Spritzparameter so gewählt sind, daß die Hartstoffphase im Plasma nicht aufschmilzt.

Auf eine Haftgrundsicht (NiCr 80/20) wird zunächst eine reine Hartlegierungsschicht gespritzt 20  
(NiCrBSi). Auf diese wird Hartstoff TiC, WC oder BN als sehr dünne 1- bis 3lagige unzusammenhängende Schicht aufgetragen und diese wiederum mit einer Hartlegierungsschicht ausgefüllt.

Der Wechsel von sehr dünner, unterbrochener Hart- 25  
stofflage und dichter Hartlegierungsschicht wird so oft wiederholt, bis die erforderliche Dicke des Schichtsystems erreicht ist. Während des Spritzvorgangs wird das zu beschichtende Teil mit Hilfe des übertragenen Licht- 30  
bogens so weit vorgewärmt, daß die bereits aufgebrachte Hartlegierung in einem teigigen Zustand ist.

Wie in Beispiel 1 wird mit feinkörnigem Spritzpulver gespritzt.

## Patentansprüche 35

1. Verfahren zur Herstellung von Multilayerschichten mittels Vakuumplasmaspritzen, **dadurch gekennzeichnet**, daß auf ein metallisches Substrat ein Schichtverbund aus einzelnen dünnen Lagen auf- 40  
gespritzt wird, wobei die Lagen lokal unterschiedlich dick sind und sich im Verbund gegenseitig durchdringen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Spritzwerkstoff für die Lagen Metall, vorzugsweise Hartlegierungen und Hartstoffe, Anwendung finden. 45

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Lagen teilweise als Metall-Hartstoff-Komposit-Schichten mit unterschiedli- 50  
chen Hartstoffanteilen vorliegen.

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß im Schichtverbund der Werkstoffaufbau und die Anordnung der Lagen einen Schichtverbund mit gradierten Kombinationsei- 55  
genschaften ergeben.

60

65

— Leerseite —